Document public

Adaptation de TOUGH2 au transport du CO_2 supercritique

Rapport final

BRGM/RP-53392-FR
décembre 2004





Adaptation de TOUGH2 au transport du CO_2 supercritique

Rapport final

BRGM/RP-53392-FR
décembre 2004

P. Audigane



Mots clés : TOUGH2, CO_2 Supercritique, Séquestration géologique, Simulation numérique, Réservoir, Couplage thermodynamique.

En bibliographie, ce rapport sera cité de la façon suivante :

P. Audigane (2004) – Adaptation de TOUGH2 au transport du CO_2 supercritique. BRGM/RP-53392-FR, 39 p., 19 fig., 2 tabl.

Synthèse

Ce travail a été réalisé dans le cadre du projet de recherche PICOR (Piégeage du CO_2 dans les Réservoirs). PICOR est un projet national cofinancé par le RTPG (Réseau des Technologies Pétrolières et Gazières) qui a démarré en 2002. Ce projet vise à étudier le comportement induit par l'injection massive de CO_2 dans les réservoirs (hydrocarbures et eau).

Les travaux du BRGM dans PICOR portent essentiellement sur la modélisation couplée des interactions eau-CO_2-roche. Cette étude, réalisée essentiellement en 2003, avait pour but d'étudier les possibilités de modélisation de la migration du CO_2 supercritique au sein d'un aquifère salé à l'aide du logiciel TOUGH2 (Pruess, 1991) dont le BRGM a fait l'acquisition récemment. Ce code, conçu à l'origine pour des applications de type géothermie, n'était pas totalement adapté au cas de stockage de CO_2 et, en particulier, au cas du CO_2 supercritique.

Par conséquent, un certain nombre d'améliorations et de modifications ont dû être intégrées au module EWASG (Equation-of-state for WAter Salt and Gas system) de TOUGH2 qui traite des équations d'état d'un système eau salée-gaz. Il s'agissait notamment d'étendre le domaine de validité des équations d'état au-delà des température et pression critiques du CO_2, dans la mesure où ces gammes de températures et de pressions sont susceptibles d'être rencontrées lors d'études d'injection de CO_2 dans les réservoirs.

Afin de vérifier la validité des modifications apportées, des exercices d'intercomparaison ont été réalisés. Les deux cas-tests traités correspondent à des exemples proposés par le LBNL dans le cadre d'un projet américain d'intercomparaison de codes pour la simulation de stockage de CO_2 (Pruess *et al.*, 2002). Le premier exemple traite l'injection en 1D dans une configuration géométrique cylindrique centrée autour du puits dans laquelle le milieu poreux contient de l'eau pure ou de l'eau salée. La salinité est représentée en termes d'équivalent NaCl. Les fronts de saturation de gaz et de CO_2 dissous sont calculés. Le second exemple traite le cas d'une fuite éventuelle à travers une fracture verticale représentée par un milieu simplifié en 1D. Ce cas permet de traiter les phénomènes de remontée verticale due à la différence de densité entre le CO_2 et la saumure ainsi que les phénomènes thermiques associés.

Les résultats de ces comparaisons sont globalement très satisfaisants. Les résultats des codes des partenaires impliqués dans le projet présentent tous des écarts liés aux différences des modèles de propriétés thermodynamiques du CO_2 supercritique. L'écart le plus notable concerne le CO_2 dissous dans la phase liquide, directement lié au modèle de fugacité employé. En se référant aux données expérimentales, il apparaît que le modèle de fugacité intégré au nouveau module développé au BRGM est plus précis que celui utilisé par le LBNL.

Avec ce nouveau module, les phénomènes de migration verticale et de couplage thermique associé à la dissolution du CO_2 peuvent être traités en 3D. Une quantification de la part de CO_2 piégé sous forme supercritique et sous forme dissoute peut être estimée à court terme et à long terme en négligeant les réactions chimiques liées aux minéraux présents dans la roche.

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

1. Introduction

Ce travail a été réalisé dans le cadre du projet de recherche PICOR (Piégeage du CO_2 dans les Réservoirs). PICOR est un projet national cofinancé par le RTPG (Réseau des Technologies Pétrolières et Gazières) démarré en 2002. Ce projet vise à étudier le comportement induit par l'injection massive de CO_2 dans les réservoirs (hydrocarbures et eau) : comportement des fluides à court terme (optimisation de la mise en place du CO_2, mise en solution), comportement de la roche à long terme (dissolution et précipitation de minéraux, effets mécaniques). Il combine l'approche expérimentale (propriétés de transport des fluides, vitesse des réactions minérales), la modélisation des expériences de laboratoire (et donc la validation des modèles conceptuels et numériques), la modélisation de sites de piégeage (réels ou synthétiques) et, enfin, l'étude de certains gisements naturels de CO_2.

Les travaux du BRGM dans PICOR portent essentiellement sur la modélisation couplée des interactions eau-CO_2-roche. Cette étude, réalisée en 2003, avait pour but d'étudier les possibilités de modélisation de la migration du CO_2 supercritique au sein d'un aquifère salé à l'aide du logiciel TOUGH2 (Pruess, 1991) dont le BRGM a fait l'acquisition récemment.

TOUGH2 est un code de calcul modulaire qui permet notamment de simuler les écoulements diphasiques eau-gaz en prenant en compte la dissolution du gaz dans la phase aqueuse. Après une description générale du code, la première partie de ce rapport présente les caractéristiques détaillées du module EWASG qui résout les équations d'état d'un système eau salée-gaz.

La deuxième partie du rapport traite des modifications et améliorations qu'il a été nécessaire d'apporter au module EWASG afin de pouvoir prendre en compte le CO_2 à l'état supercritique.

Afin de vérifier la validité des modifications apportées, des exercices d'intercomparaison ont ensuite été effectués. Les résultats sont décrits dans la dernière partie de ce rapport.

2. Le logiciel TOUGH2

2.1. DESCRIPTION GÉNÉRALE

Le logiciel TOUGH2 est un code de calcul permettant de simuler des écoulements de fluides multiphasiques avec échanges de chaleur dans un milieu poreux ou fracturé en trois dimensions. À l'origine, ce logiciel a été conçu principalement pour des applications de type géothermie et études de stockage de déchets radioactifs.

Les différentes équations d'état (EOS en anglais pour Equation Of State) nécessaires à l'utilisation du code sont fournies en modules à part. Il faut donc compiler un exécutable correspondant à chaque EOS. La version 2 de TOUGH (acheté en janvier 2003) fournit un ensemble de dix EOS décrites dans le tableau 1.

Module	Application
EOS1	Eau, traceur
EOS2	Eau, CO_2 (gaz)
EOS3	Eau, air
EOS4	Eau air + 'Vapor pressure lowering'
EOS5	Eau, hydrogène (gaz)
EOS7	Eau, air, saumure
EOS7R	Eau, air, saumure, radio-nucléides
EOS8	Eau, huile (dead oil), gaz non condensable
EOS9	Zone non saturée isotherme (Equation de Richard)
EWASG	Eau, sel (NaCl), gaz non condensable, (précipitation, dissolution, changement de porosité-perméabilité induit, 'vapor pressure lowering')

Tableau 1 - Les différents modules d'équation d'état des fluides (EOS disponibles dans TOUGH2.

TOUGH2 résout l'équation de conservation de la masse et de la chaleur pour des systèmes multiphasiques et multicomposants. L'écoulement est décrit par la loi de Darcy. La diffusion (dispersion + diffusion moléculaire) est prise en compte pour chaque phase. Le flux de chaleur est décrit par conduction et convection. Les conditions thermodynamiques sont calculées en supposant l'équilibre local de chacune des phases entre elles. Les paramètres des fluides et des formations peuvent être choisis arbitrairement comme fonctions non linéaires des variables thermodynamiques primaires.

La discrétisation en temps et en espace utilisée dans TOUGH2 est basée sur le schéma des « différences finies intégrales » (Integral Finite Difference Method, IFDM (Edwards, 1972 ; Narasimhan et Witherspoon, 1976). Ce schéma permet de s'affranchir de l'utilisation de coordonnées dans l'espace et permet l'implémentation de maillage à géométrie irrégulière (cylindrique, 2D½ notamment). La discrétisation en

temps est implicite avec un schéma amont pour les flux afin d'éviter toute limitation de pas de temps pour le cas d'apparition ou disparition de phase.

La discrétisation des équations conduit à la résolution d'un système d'équations algébriques non linéaires considérant les variables thermodynamiques primaires dans chacune des mailles comme inconnues. Le système d'équations est résolu à l'aide d'un schéma itératif de type Newton-Raphson. Le pas de temps peut être ajusté à la convenance durant la simulation. Différents solveurs sont disponibles pour la résolution du système matriciel à chaque pas de temps (préconditionneur gradient conjugué, sparse matrix…). Pour plus de détails sur l'implémentation et la résolution du système d'équations dans TOUGH2, on pourra se référer au manuel d'utilisation (Pruess *et al.*, 1999).

2.2. LE MODULE EWASG

Parmi les différents EOS, le module EWASG, « **E**quation-of-state for **WA**ter **S**alt and **G**as system » (Battistelli *et al.*, 1997) traite le cas du CO_2 présent dans une saumure (eau + NaCl) correspondant au réservoir de type géothermique contenant des saumures et un gaz non condensable. Considérer le cas d'une saumure composée uniquement d'eau + NaCl permet de prendre en compte la dépendance de solubilité du sel vis-à-vis de la température ainsi que de décrire correctement la précipitation de sel et les modifications de perméabilité induites. Aucun transport de sel sous forme solide n'est considéré dans les modèles.

La loi de dissolution du gaz (au choix, CO_2, air, CH_4, H_2, N_2) est décrite par la loi de Henry avec des coefficients qui ne dépendent pas uniquement de la température mais aussi de la salinité de manière à pouvoir décrire la réduction de solubilité du gaz avec l'augmentation de la salinité (« salting out »). La densité, l'enthalpie, la viscosité, et la pression de vapeur de la saumure sont considérées comme étant dépendantes de la salinité.

Les corrélations des propriétés thermodynamiques utilisées dans EWASG sont estimées valables pour des gammes allant de 100 à 350 °C pour la température, de 0 à 80 MPa pour la pression de fluide, de 0 à 10 MPa pour la pression partielle de CO_2 et jusqu'à la saturation de la halite selon le modèle de Potter, cité par Chou (Chou, 1987) pour la fraction massique solide.

2.2.1. Les variables primaires

Dans un système à trois composants (eau, NaCl, CO_2), distribué selon l'équilibre thermodynamique local parmi trois phases (liquide, solide et gazeuse), quatre paramètres thermodynamiques indépendants, ou « variables primaires », sont nécessaires afin de déterminer l'état thermodynamique. Dans un système à trois phases coexistantes, sept combinaisons différentes sont possibles :

- phase liquide seule ;
- phase gazeuse seule ;
- phase solide seule ;

- phases liquide et solide ;
- phases liquide et gazeuse ;
- phases solide et gazeuse ;
- phases liquide, solide et gazeuse.

En excluant le cas de la phase solide seule qui n'est pas utile dans les domaines d'application de TOUGH2, le module EWASG est capable de gérer les six autres combinaisons (tabl. 2). Dans la suite, les variables à l'exposant $^{(1)}$ concernent l'eau, les variables à l'exposant $^{(2)}$ concernent le sel (NaCl), et les variables à l'exposant $^{(3)}$ le CO_2, les indices $_L$, $_G$ et $_S$ représentent respectivement les phases liquide, gazeuse et solide ; ainsi, par exemple, $X_L^{(2)}$ représente la fraction massique de sel dans la phase liquide.

État thermodynamique	1	Variables 2	Primaires 3	4
Liquide	P_L	$X_L^{(2)}$	$X_L^{(3)}$	T
Gaz	P_G	$X_G^{(2)}$	$X_G^{(3)}$	T
Liquide + Gaz	P_G	$X_L^{(2)}$	S_G	T
Liquide + Solide	P_L	S_S	$X_L^{(3)}$	T
Gaz + Solide	P_G	S_S	$X_G^{(3)}$	T
Liquide + Gaz + Solide	P_G	S_S	S_G	T

Tableau 2 - Variables primaires dans EWASG.

Pour un système constitué d'une **phase unique** (« **phase liquide »** seule ou bien « **phase gazeuse »**, la « **phase solide »** seule n'étant pas considérée), les variables primaires utilisées dans EWASG sont :

- la pression totale P (en bar) ;
- la fraction massique de sel (sans unité) : $X_L^{(2)}$ *ou* $X_G^{(2)}$ *;*
- la fraction massique de CO_2 $X^{(3)}$ (sans unité) : $X_L^{(3)}$ *ou* $X_G^{(3)}$ *;*
- la température T (en °C).

Pour un système constitué d'une **phase liquide** + **phase gazeuse**, la troisième variable primaire (fraction massique de CO_2) devient la saturation de la phase gazeuse. Ainsi les quatre variables primaires sont :

- la pression de la phase aqueuse P_L (en bar) ;
- la fraction massique de sel $X_L^{(2)}$ (sans unité) ;
- la saturation de la phase gazeuse S_G (sans unité) ;
- la température T (en °C).

Si le sel est présent sous forme solide, la seconde variable primaire $X_L^{(2)}$ devient la saturation de la phase solide S_S.

Une remarque concernant le cas de la **phase gaz unique** : la fraction massique de sel présent dans la phase gaz est utilisée comme seconde variable primaire, or, la solubilité du NaCl dans la phase gazeuse étant considérée comme négligeable, $X_G^{(2)}$ est égal à *0* par définition. Si $X_G^{(2)} > 0$, alors la phase solide apparaît et la variable primaire est remplacée par la saturation de la phase solide.

2.2.2. Changements de phase

Durant les itérations du schéma Newton-Raphson réalisées pour chaque pas de temps, les changements de phase ainsi que la précipitation ou dissolution du sel sont détectés et ce, selon différentes conditions.

a) Conditions phase liquide

Premièrement, le test pour un éventuel changement de phase vers un état à deux phases est réalisé en vérifiant si la pression d'ébullition du mélange P_{boil} dépasse la pression totale P. Si

$$P < P_{boil}(T, X_L^{(2)}, X_L^{(3)}), \tag{1}$$

alors la phase gazeuse apparaît et la troisième variable primaire passe de la fraction massique de CO_2 $X_L^{(3)}$ à la saturation de gaz S_G cette dernière étant initialisée à une valeur très faible. Afin de distinguer S_G de $X_L^{(3)}$ dans l'algorithme, la valeur 10 est ajoutée à S_G et le domaine de la saturation de gaz est compris entre 10 et 11. La pression d'ébullition P_{boil} est définie par :

$$P_{boil} = P_{bsat}(T, X_L^{(2)}) + P^{(3)}(T, X_L^{(2)}, X_L^{(3)}) \tag{2}$$

où P_{bsat} représente la pression de saturation de la saumure et où la pression d'ébullition du CO_2, $P^{(3)}$ est calculée à partir de la loi de Henry. L'effet de « salting out » sur le calcul de la constante de Henry, c'est-à-dire, la réduction de solubilité du CO_2 due à la présence de sel, est pris en compte.

La phase solide apparaît lorsque la fraction massique du sel dans la phase aqueuse excède la solubilité de la halite X_{sol}, donc si :

$$X_L^{(2)} > X_{sol}\ (T) \tag{3}$$

la précipitation démarre et la seconde variable primaire passe de la fraction massique du sel $X_L^{(2)}$ à la saturation de la phase solide S_s, cette dernière étant initialisée à une valeur très faible mais non nulle. Dans ce cas, $10+S_s$ est utilisé pour se distinguer de l'état précédent, c'est-à-dire la fraction massique du sel. Inversement, la phase solide disparaît lorsque $S_s < 0$ et la seconde variable primaire est réinitialisée à une valeur légèrement plus faible que la solubilité du NaCl, $X_{sol}(T)$.

Les propriétés thermophysiques de la phase liquide sont calculées comme suit. La masse volumique ρ_L et la viscosité μ_L de la phase liquide sont supposées égales à celles de la saumure ρ_b et μ_b respectivement, en faisant l'hypothèse que l'effet du CO_2

dissous peut être négligé de par sa faible solubilité. Ainsi, la masse volumique, la viscosité dynamique et l'enthalpie spécifique sont données par :

$$\rho_L = \rho_b(P, T, X_L^{(2)}) \tag{4}$$

$$\mu_L = \mu_b(P, T, X_L^{(2)}) \tag{5}$$

$$H_L = (1 - X_L^{(3)}) H_b(P, T, X_L^{(2)}) + X_L^{(3)} H_L^{(3)}(P^{(3)}, T) \tag{6}$$

b) Conditions phase gaz

Dans les conditions phase gazeuse seule, le composant sel ne peut être présent que sous la forme solide précipité du fait que la solubilité du sel dans la phase gaz est supposée négligeable pour ces gammes de températures (Bischoff et Pitzer, 1989).

La possibilité d'apparition de la phase liquide est contrôlée par la différence entre la pression partielle de la phase de la vapeur, $P^{(1)}$ et la pression saturante de la saumure $P_{b\ sat}$. Ainsi, si :

$$P^{(1)} > P_{bsat}(T, X_{eq}^{(2)}) \tag{7}$$

avec $X_{eq}^{(2)}$ la fraction massique équivalente, alors la phase liquide apparaît et la troisième variable primaire passe de la fraction massique de CO_2 $X_G^{(3)}$ à la saturation de la phase gazeuse initialisée à une valeur légèrement plus faible que $1\text{-}S_s$.

La pression de vapeur de saumure est calculée en prenant $X_{eq}^{(2)} = 0$ s'il n'y a pas de présence de phase solide dans l'élément, ou bien en utilisant la solubilité du NaCl à la température de l'élément. La pression partielle de l'eau est calculée en utilisant une procédure itérative à partir de la pression totale, la température et la fraction massique de CO_2.

La masse volumique, la viscosité et l'enthalpie des mélanges phase gazeuse sont calculées respectivement comme suit :

$$\rho_G = \rho_G^{(1)}(P^{(1)}, T) + \rho_G^{(3)}(P^{(3)}, T) \tag{8}$$

$$\mu_G = (1 - X_G^{(3)}) \mu_G^{(1)}(P^{(1)}, T) + X_G^{(3)} \mu_G^{(3)}(P^{(3)}, T) \tag{9}$$

$$H_G = (1 - X_G^{(3)}) H_G^{(1)}(P^{(1)}, T) + X_G^{(3)} H_G^{(3)}(P^{(3)}, T) \tag{10}$$

c) Mélange liquide-gaz

Pour les cas à deux phases fluides, la transition de phase est réalisée en testant la phase de saturation de gaz utilisée comme troisième variable primaire. Si $S_g \geq (1\text{-}S_s)$ alors la phase liquide disparaît et une transition vers une phase gazeuse unique est réalisée. Inversement, si $S_g \leq 0$, alors la phase gazeuse disparaît et une transition vers

une phase liquide unique est effectuée. La précipitation/dissolution du sel est contrôlée de la même manière que sous les conditions liquides.

En supposant l'additivité des pressions partielles, la pression partielle du CO_2 est donnée par :

$$P^{(3)} = P - P_{bsat}(T, X_L^{(2)}) \tag{11}$$

La fraction molaire du CO_2 dans la phase liquide est calculée selon la loi de Henry :

$$Y_L^{(3)} = \frac{P^{(3)}}{K_{hb}(T, X_L^{(2)})} \tag{12}$$

La fraction massique du CO_2 se déduit ensuite facilement de la fraction molaire. La fraction massique de CO_2 dans la phase gazeuse est calculée à partir de la masse volumique du mélange, elle-même calculée en supposant un mélange parfait entre la vapeur d'eau et le gaz :

$$\rho_G = \rho_G^{(1)}(P_{bsat}, T) + \rho_G^{(3)}(P^{(3)}, T) \tag{13}$$

de sorte que,

$$X_G^{(3)} = \frac{\rho_G^{(3)}}{\rho_G} \tag{14}$$

La viscosité et l'enthalpie spécifique de la phase vapeur d'eau sont calculées à partir des équations (8) et (9), respectivement, avec $P^{(1)} = P_{bsat}$.

La masse volumique, la viscosité et l'enthalpie spécifique de la phase liquide sont calculées avec les équations (4), (5) et (6) respectivement, en utilisant les fractions massiques des composants dans la phase liquide.

2.3. CONCLUSION SUR TOUGH2

Dans cette partie ont été présentés le logiciel TOUGH2 et toutes ses fonctionnalités en termes de changement de phase et de propriétés thermodynamiques. Un module, intitulé EWASG et développé spécifiquement pour le cas de présence de sel dans la phase aqueuse a aussi été décrit.

Dans le cadre de la séquestration du CO_2 dans les réservoirs peu profonds, les conditions de pression et de température rencontrées ne correspondent pas exactement aux limites des gammes utilisées pour les corrélations du module EWASG. Notamment, l'état supercritique du CO_2 n'est pas implémenté pour certaines propriétés thermodynamiques et de récentes modifications du code par le LBNL (Lawrence Berkeley National Laboratory) ont permis de fournir un nouveau module (ECO2) dans TOUGH2 ainsi que de nouvelles applications à la séquestration du CO_2 (Pruess et

Garcia, 2002a ; Doughty et Pruess, 2003 ; Pruess, 2003). Cependant, étant toujours à l'état de développement, le module ECO2 n'est pas encore disponible au public. Il est donc nécessaire de procéder à une modification du code source tel qu'il est fourni en s'inspirant du module EWASG précédemment décrit.

3. Le module EWASGCO2

Le module EWASGCO2 développé au BRGM est une version de TOUGH2 inspirée de la version contenant le module EWASG mais appliquée au cas de gammes de pression et de température rencontrées dans le cadre de stockage géologique de CO_2, autrement dit pour un dioxyde de carbone à l'état supercritique.

3.1. LE CO_2 SUPERCRITIQUE

Le point critique du CO_2 a été identifié à la température de 31.04 °C et à la pression de 73.82 bar (Vargaftik, 1975). Pour des températures et/ou des pressions plus basses (état sub-critique), le CO_2 existe sous forme liquide, gazeuse ou bien sous la forme d'un mélange des deux (fig. 1). Les réservoirs pétroliers utilisés pour le stockage du CO_2 sont situés à des profondeurs variant de quelques centaines de mètres jusqu'à plusieurs milliers de mètres. En considérant uniquement la pression hydrostatique et un gradient géothermique normal de 30 °C/km, avec une température à la surface comprise entre 5 et 15 °C, la gamme de pression et de température rencontrée dans les réservoirs peu profonds se situe dans une zone où le CO_2 peut se trouver à la fois à l'état supercritique ou sub-critique selon la profondeur (fig. 2). Les réservoirs choisis pour le stockage de dioxyde de carbone sont généralement situés à plus de 700 m de profondeur de manière à garder du CO_2 à l'état supercritique possédant une masse volumique plus forte qu'à l'état gazeux, et occupant donc un espace moindre.

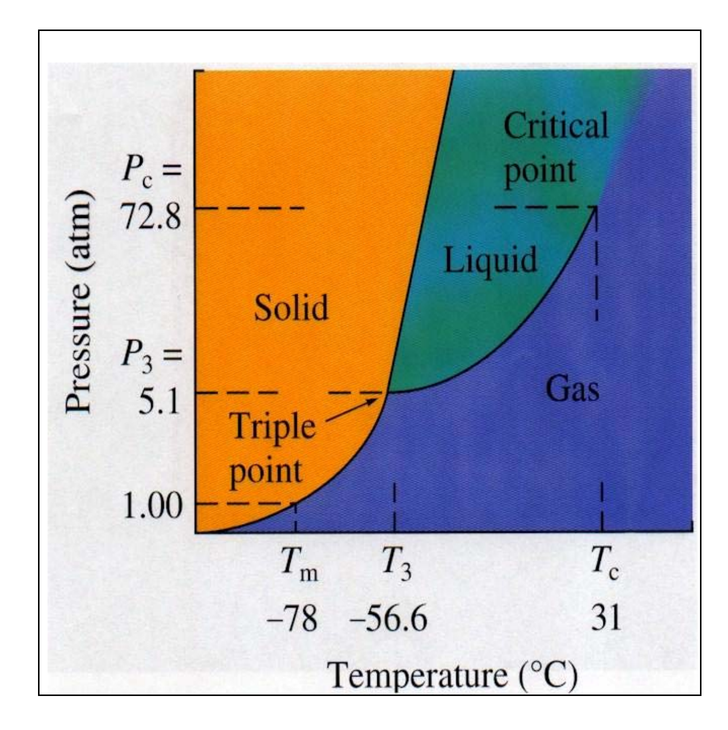


Figure 1 - Diagramme de phase du CO_2.

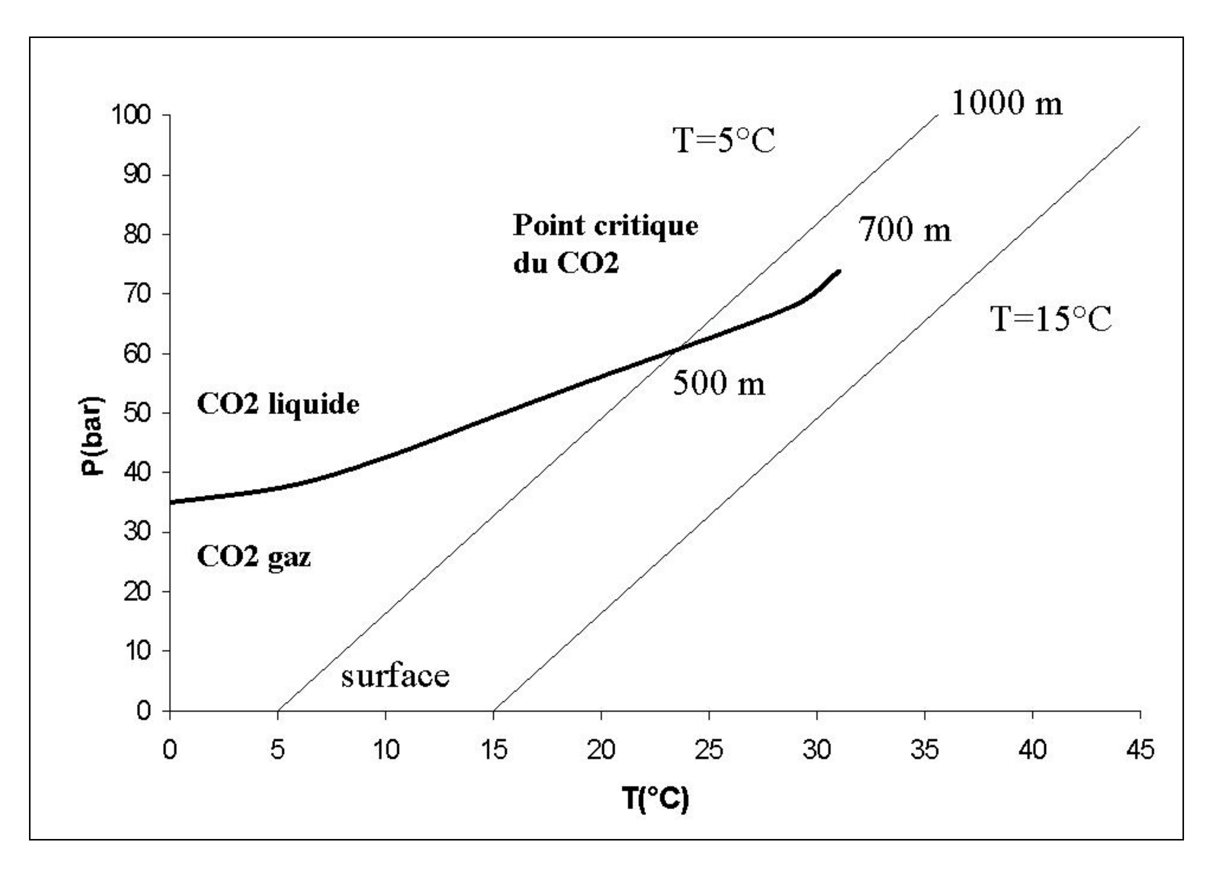


Figure 2 - Diagramme de phase du CO_2 avec les limites de pression et de température généralement rencontrées dans les réservoirs utilisés pour le stockage. Les chemins de pressions hydrostatiques correspondant à des températures de surface de 5 °C et 15 °C sont représentés (deux traits fins parallèles). Le CO_2 est à l'état supercritique au-delà de 700 m de profondeur.

Le logiciel TOUGH2 n'a pas été conçu à l'origine pour traiter le CO_2 sous la forme supercritique. Comme il a déjà été précisé, de récents développements du code ont conduit à la programmation d'un nouveau module (non disponible) intitulé ECO2, traitant le cas du CO_2 supercritique (Pruess et Garcia, 2002a ; Doughty et Pruess, 2003). Les modifications apportées ont consisté à modifier les propriétés thermodynamiques du CO_2 en utilisant des modèles reproduisant l'état supercritique. Les propriétés modifiées sont : la masse volumique, la viscosité, l'enthalpie (Altunin, 1975) et la fugacité (Spycher et Reed, 1988).

3.2. NOUVELLES PROPRIÉTÉS THERMODYNAMIQUES

De manière à pouvoir utiliser TOUGH2 dans le cas du CO_2 à l'état supercritique un nouveau module intitulé EWASGCO2 a été développé. Les données de Altunin (1975) utilisées dans TOUGH2-ECO2 n'étant pas directement accessibles, un jeu de données différent a été utilisé, (excepté pour l'enthalpie) et comparé avec celui développé dans le module ECO2 (Pruess et Garcia, 2002a).

Les modèles développés par Duan (Duan *et al.*, 1992a ; Duan *et al.*, 1992b ; Duan et Sun, 2003) ont été employés pour calculer la masse volumique et la fugacité (fig. 3 et 4). La viscosité a été calculée à partir d'une interpolation des données expérimentales de Vesovic (Vesovic *et al.*, 1990). Les gammes de pression et de température sont fournies avec un raffinement au niveau du point critique (fig. 5 et 6). Concernant l'enthalpie, la figure des isovaleurs d'enthalpie correspondant au modèle de Altunin (Altunin, 1975) fournie dans le rapport du LBNL (Pruess et Garcia, 2002b) (fig. 7) a été utilisée pour interpoler les isovaleurs sur une grille (fig. 8).

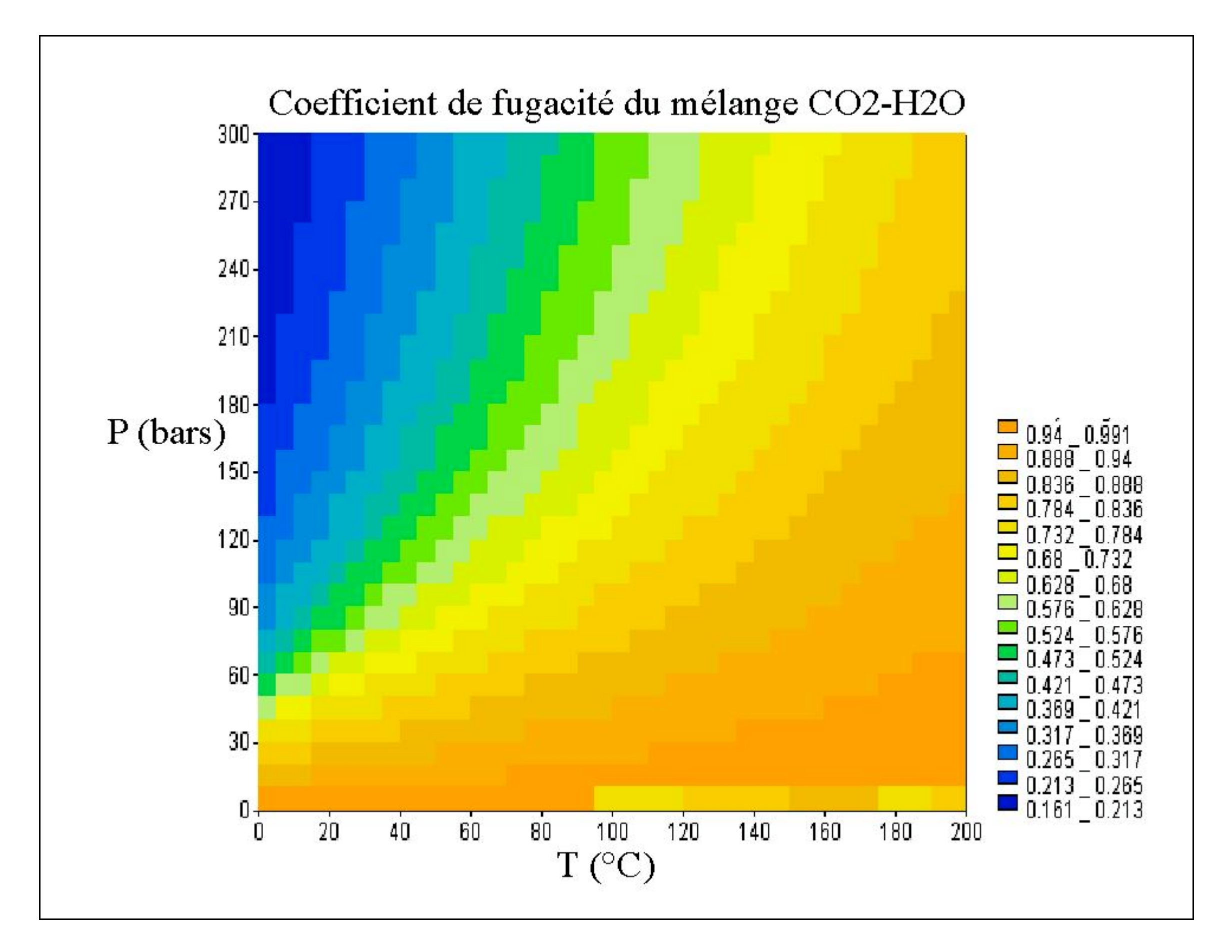


Figure 3 - Coefficient de fugacité du mélange gazeux CO_2-H_2O dans un domaine P,T de 0 à 300 bar et de 0 à 200 °C (Duan et al.*, 1992a ; Duan* et al.*, 1992b ; Duan et Sun, 2003).*

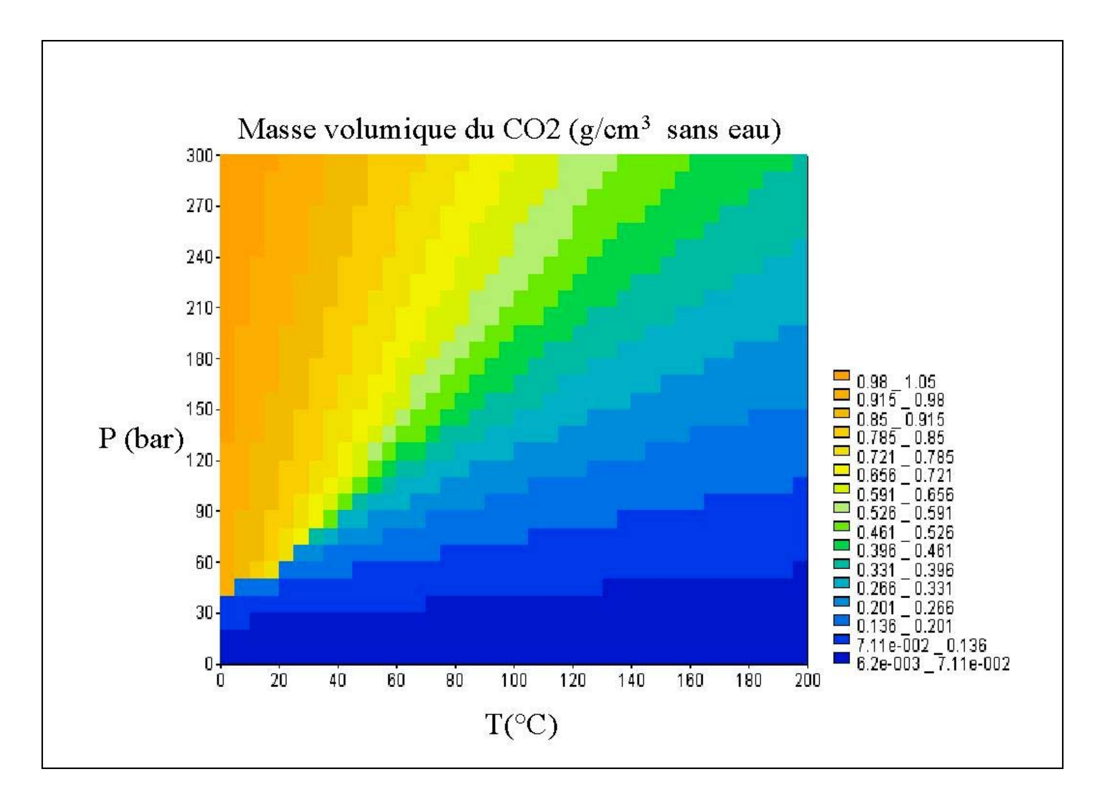


Figure 4 - Masse volumique du CO_2 dans un domaine P,T de 0 à 300 bar et de 0 à 200 °C (Duan et al.*, 1992a ; Duan* et al.*, 1992b ; Duan et Sun, 2003).*

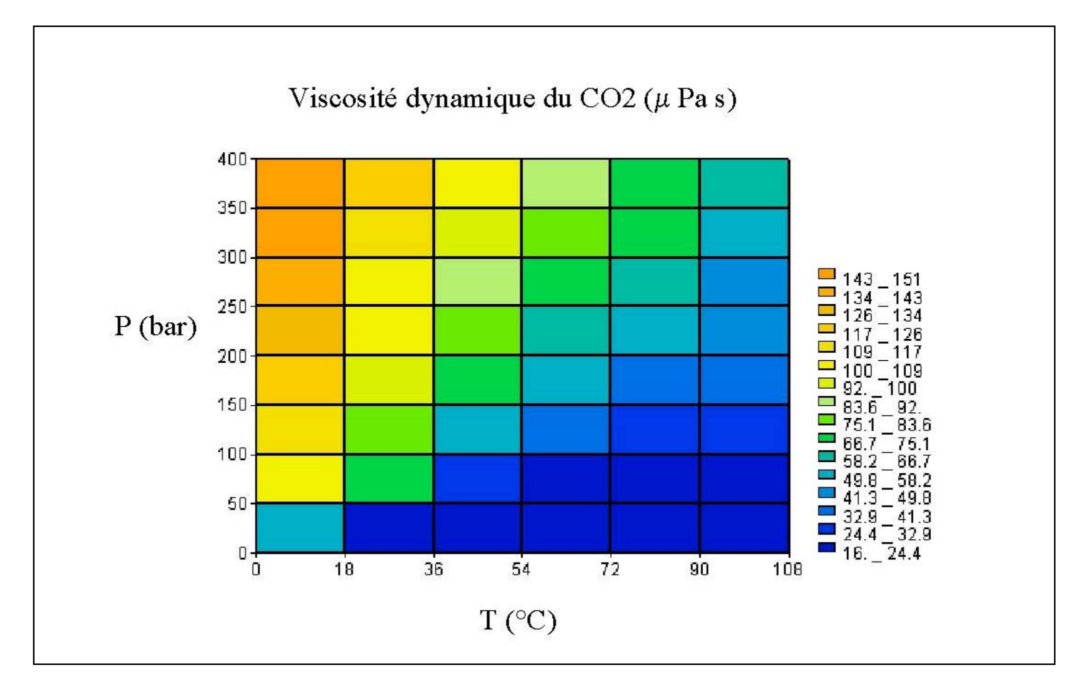


Figure 5 - Viscosité du CO_2 (pression de 0 à 400 bar, température de 0 à 108 °C) d'après les données expérimentales de Vesovic (Vesovic et al.*, 1990).*

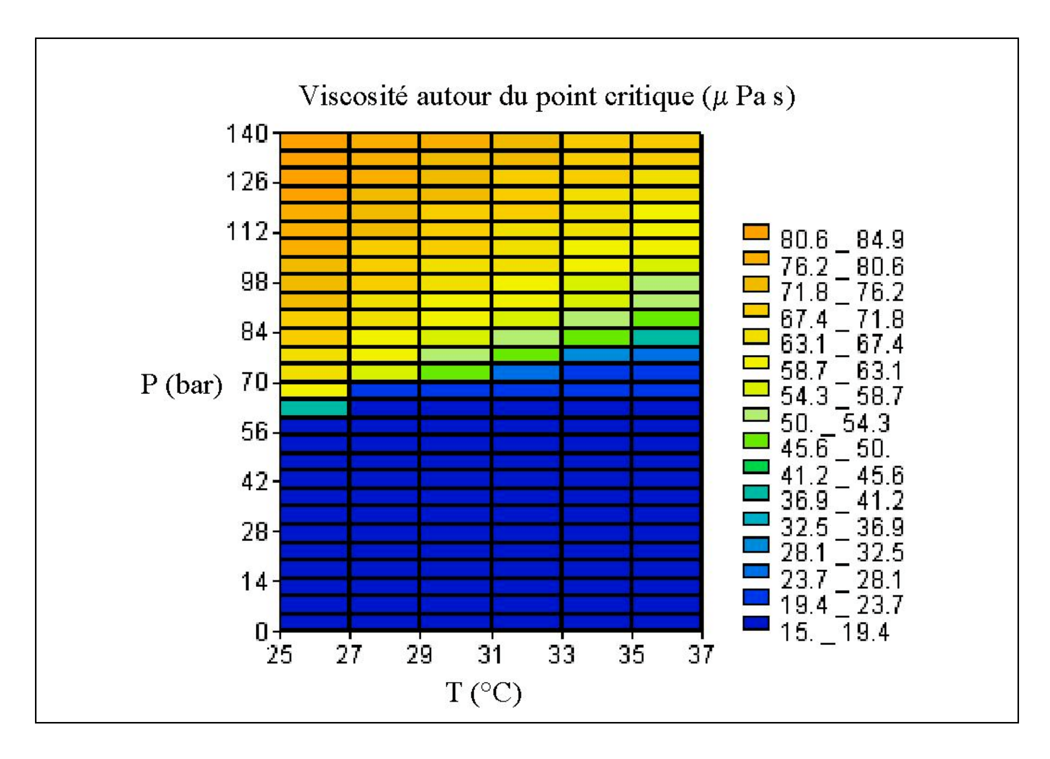


Figure 6 - Viscosité du CO_2 autour du point critique (pression de 0 à 140 bar, température de 25 à 37 °C) d'après les données expérimentales de Vesovic (Vesovic et al.*, 1990).*

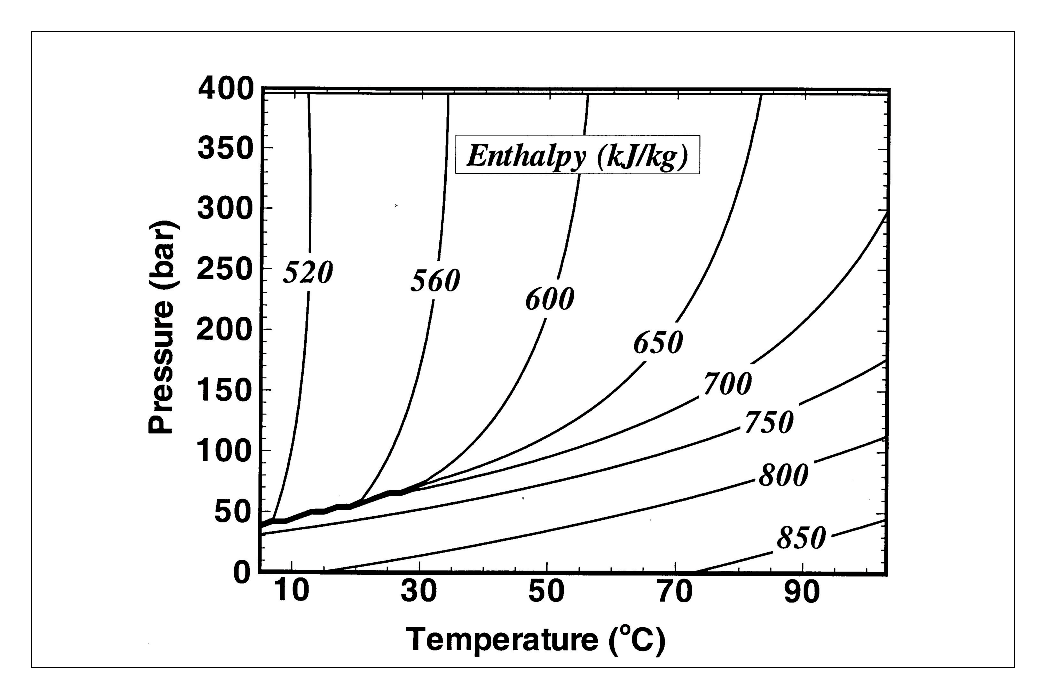


Figure 7 - Isovaleurs de l'enthalpie du CO_2 en fonction de la pression et de la température d'après Altunin (Altunin, 1975).

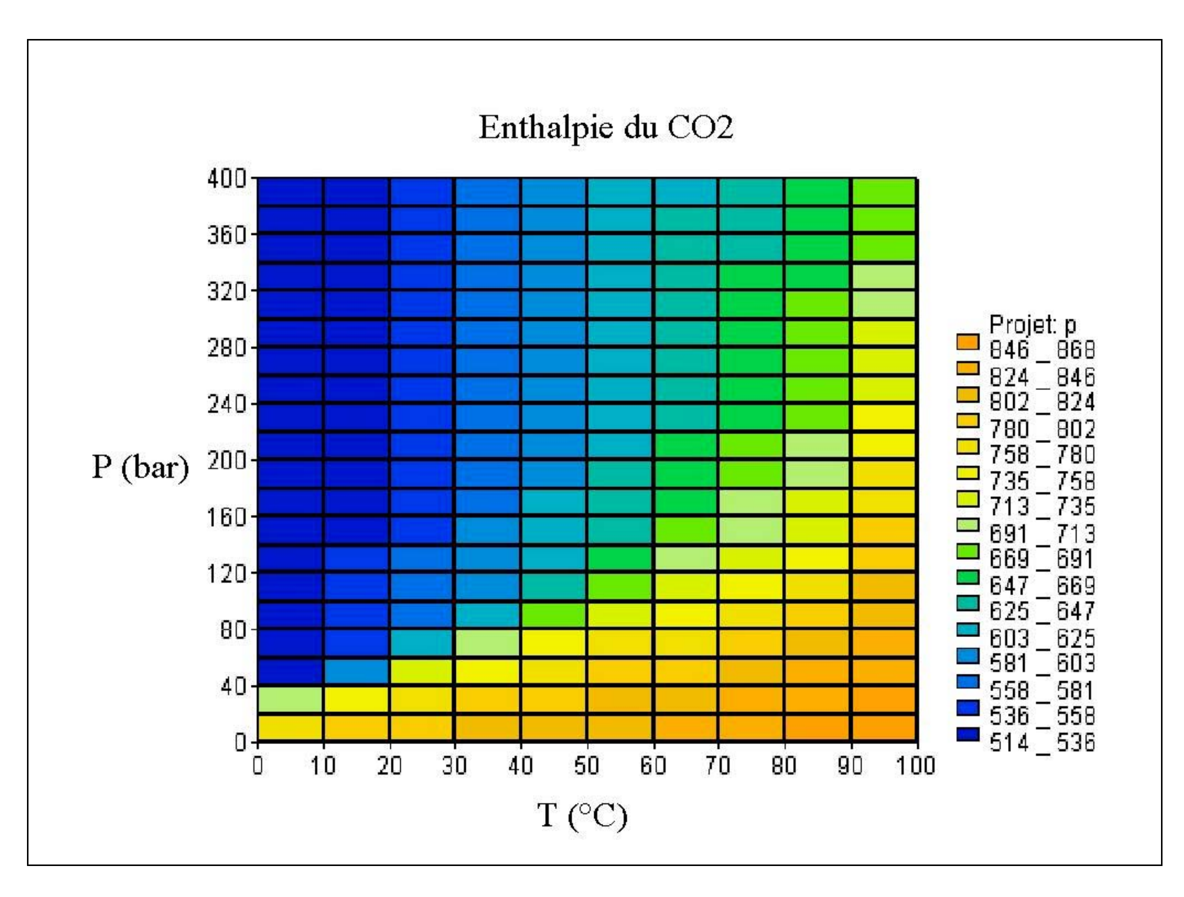


Figure 8 - Enthalpie du CO_2 recalculée à partir des isovaleurs d'après Altunin (Altunin, 1975).

4. Exercices d'intercomparaison

Afin de valider le nouveau module EWASGCO2, les exercices de simulation proposés dans le programme d'intercomparaison de code du projet américain « GeoSeq » (Pruess *et al.*, 2002) ont été utilisés. Les objectifs de ces tests étaient de pouvoir estimer la variabilité des résultats obtenus par différents codes de calculs sur plusieurs exercices identiques appliqués à la séquestration du CO_2. Ces tests ont été définis de manière à étudier l'influence de différents facteurs jugés d'importance majeure dans le stockage de gaz à effet de serre, c'est-à-dire, l'hétérogénéité du milieu, la géométrie, les différents couplages impliqués (thermiques, chimiques ou bien mécaniques)…

Plusieurs partenaires ont accepté de participer à ce projet en utilisant différents logiciels dont certains sont des codes « maison » et d'autres sont des versions modifiées de TOUGH2 appliquées au CO_2. Le nouveau module EWASGCO2 développé au BRGM a été testé et comparé sur deux de ces tests : les exercices 3 et 4 du projet.

Les participants pour ces tests sont:

- *Lawrence Berkeley National Laboratory* (LBNL), USA, **TOUGH2/ECO2** ;
- *CSIRO Petroleum*, Australia, **TOUGH2/ECO2** ;
- *Institut Français du Pétrole* (IFP), **SIMUSCOPP** ;
- *Industrial Research Limited* (IRL), NewZealand, propre version de **TOUGH2** ;
- *Pacific Northwest National Laboratory* (PNNL), USA, **STOMP** ;
- *Los Alamos National Laboratory* (LANL), USA, **NUFT**.

Pour information, pour d'autres types de tests (chimiques et mécaniques principalement), les participants étaient aussi :

- *Alberta Research Council* (ARC), Canada, **GEM** ;
- *Université de Stuttgart*, Allemagne, **MUFTE_UG** ;
- *Université de Stanford*, USA, code maison (pas de nom spécifié) ;
- *Lawrence Livermore National Laboratory* (LLNL), USA, **NUFT**.

Les participants n'ayant pas fourni les résultats de calculs complets pour les deux exemples traités, dans la suite, les résultats seront avant tout comparés avec ceux présentés par le LBNL qui ont été obtenus avec le module TOUGH2/ECO2.

4.1. EXERCICE 3

L'exercice numéro 3 du projet d'intercomparaison est intitulé « Flux radial à partir d'un puits injecteur de CO_2 ». Il consiste à simuler en 1D, avec une géométrie de type cylindrique centrée autour d'un forage, l'injection de CO_2 dans un milieu poreux saturé en eau pouvant contenir du sel (NaCl). L'écoulement est diphasique et prend en compte à la fois la dissolution de CO_2 à l'état supercritique, et l'effet de la salinité sur la quantité de CO_2 dissous. Le sel peut précipiter, mais les modifications de porosité et perméabilité associées ne sont pas prises en compte de même que les effets thermiques. Cet exercice a donc principalement pour but de tester le nouveau module de calcul de la densité, de la viscosité et de la fugacité (notamment dans le cas d'un milieu contenant du sel) intégré dans EWASGCO2.

Les conditions initiales du modèle sont représentées sur la figure 9. La perméabilité du réservoir est de 10^{-13} m², la porosité de 12 % la compressibilité de 4.5 10^{-10} Pa^{-1}. Les fonctions de Van Genutchten sont utilisées pour modéliser la perméabilité relative de la phase liquide ainsi que la pression capillaire (Van Genuchten, 1980). La perméabilité relative des gaz est représentée par le modèle de Corey (Corey, 1954). Pour plus de détails sur le module ECO2, voir la publication du LBNL à ce sujet (Pruess et Garcia, 2002b).

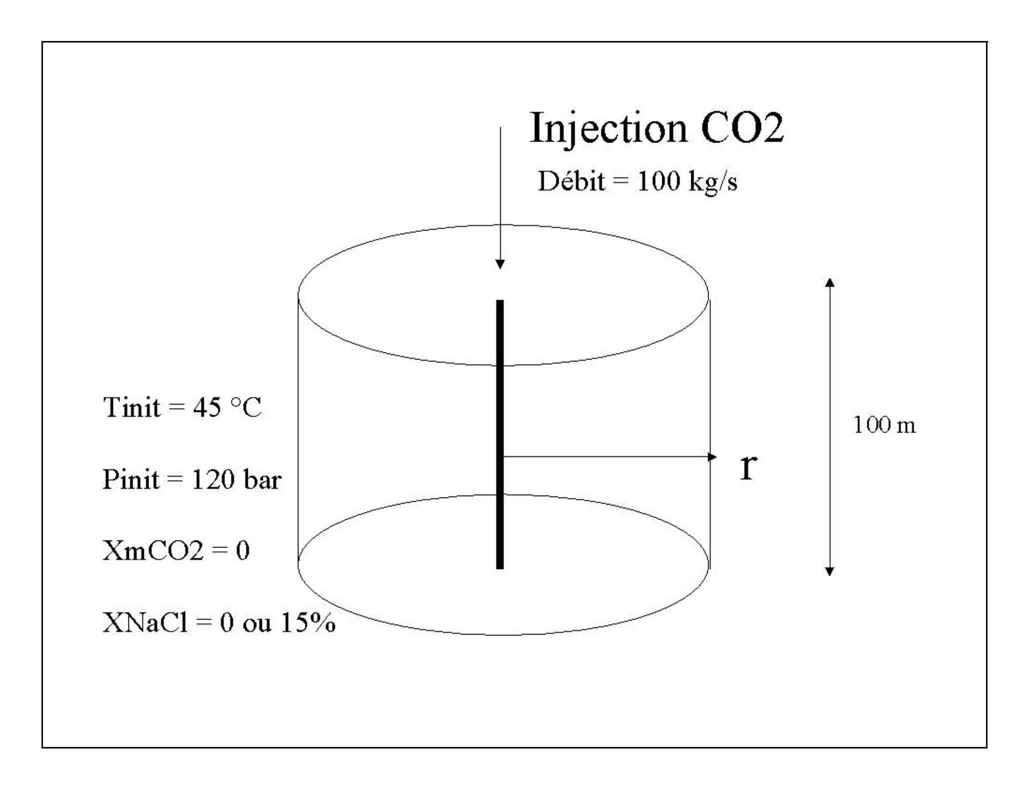


Figure 9 - Conditions initiales de l'exercice 3 d'intercomparaison de codes : injection de CO_2 supercritique dans une géométrie cylindrique 1D.

4.1.1. Résultats sans salinité

Les résultats sont présentés en fonction de la distance radiale au puits R, ou bien en fonction d'une variable de similarité R^2/t permettant de représenter les résultats en fonction du temps t et de la distance au puits R. Ainsi pour de faibles valeurs de R^2/t, on se trouve, soit près du puits, soit à des temps très grands, et inversement.

Les résultats des simulations de l'exercice 3 sans salinité concernant l'évolution de la saturation de gaz et de la pression sont en accord avec ceux présentés dans le rapport LBNL (fig. 10 et 11). Les modules TOUGH2/ECO2 et TOUGH2/EWASGCO2 semblent donc être concordants au niveau des modèles de densité et de viscosité. Néanmoins, un écart notable apparaît pour le CO_2 dissous simulé (fig. 12). Le module EWASGCO2 calcule une dissolution plus importante que le module ECO2 du LBNL. Cette différence reste raisonnable par rapport aux écarts observés avec d'autres codes testés sur le même exercice (fig. 13). Cet écart traduit la différence entre les modèles de fugacité employés. Le modèle de coefficient de fugacité utilisé par le LBNL est une corrélation basée sur les équations de Spycher et Reed (Spycher et Reed, 1988). Comparé avec des données expérimentales de Angus (Angus *et al.*, 1976), ce modèle présente des erreurs allant jusqu'à 10 % notamment pour des températures inférieures à 50 °C, alors que le modèle développé dans le module EWASGCO2 basé sur le formalisme de Duan (Duan *et al.*, 1992a ; Duan *et al.*, 1992b) permet d'obtenir un ajustement parfait de ces valeurs (fig. 14). Il apparaît donc que le modèle proposé par le nouveau module EWASGCO2 soit plus fiable que la corrélation de Spycher et Reed notamment pour des températures inférieures à 50 °C.

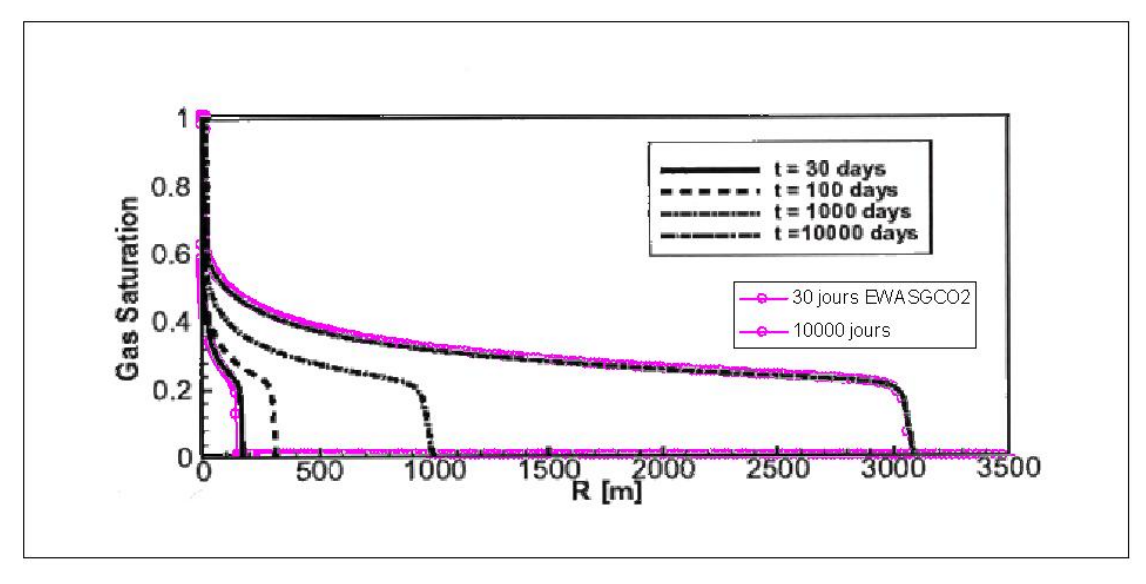


Figure 10 - Saturation du gaz en fonction de la distance au puits (R) à t = 30 jours et t = 10 000 jours. Comparaison des résultats du BRGM (module EWASGCO2) avec ceux du LBNL (module ECO2).

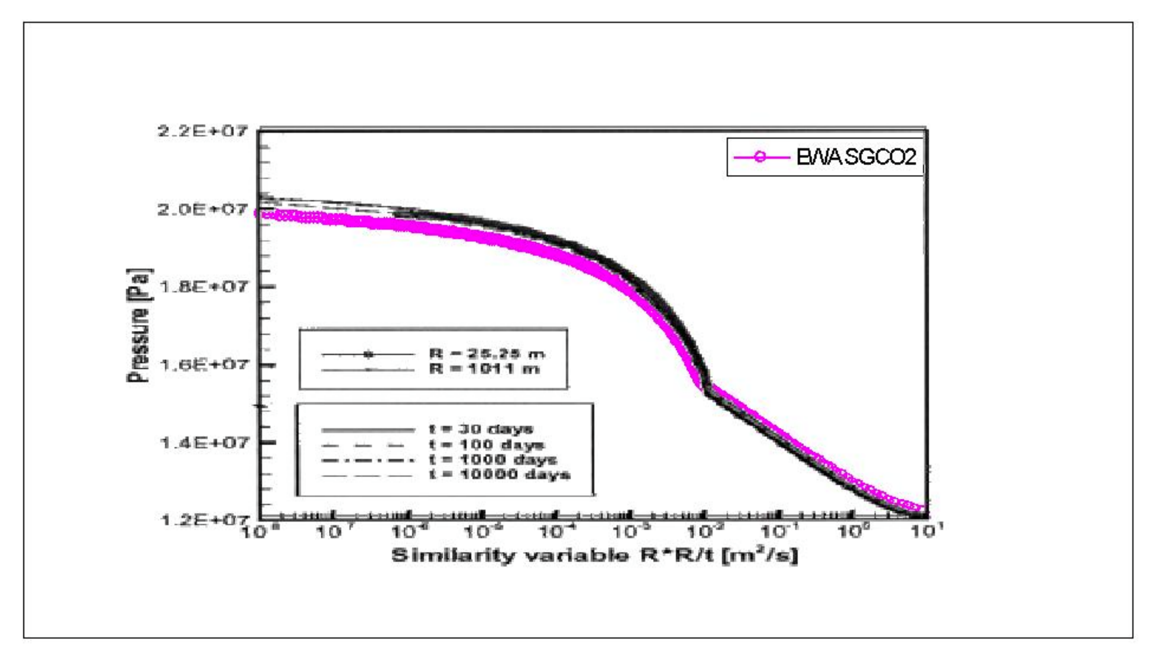


Figure 11 - Pression totale en fonction de la variable de similarité R²/t avec R la distance au puits et t le temps. Comparaison des résultats du BRGM (module EWASGCO2) avec ceux du LBNL (module ECO2).

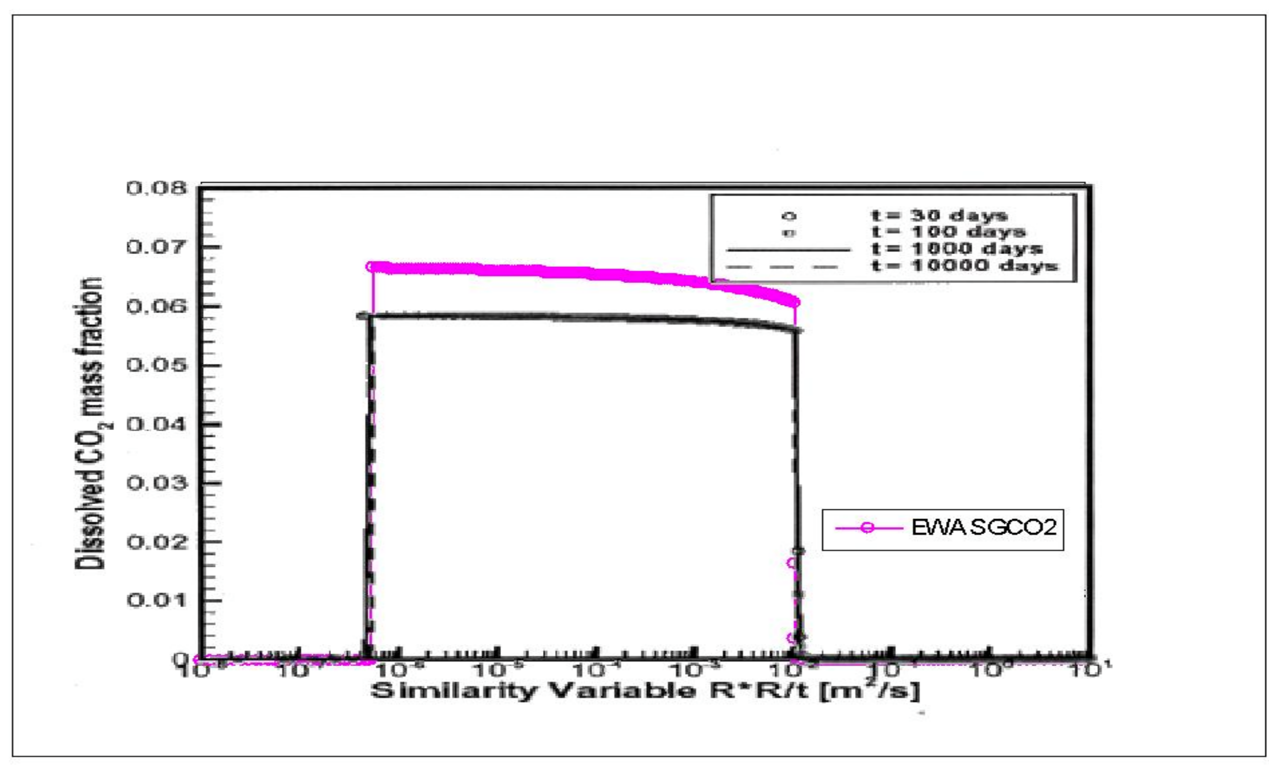


Figure 12 - Fraction massique de CO_2 dissous en fonction de la variable de similarité R²/t. Comparaison des résultats du BRGM (module EWASGCO2) avec ceux du LBNL (module ECO2).

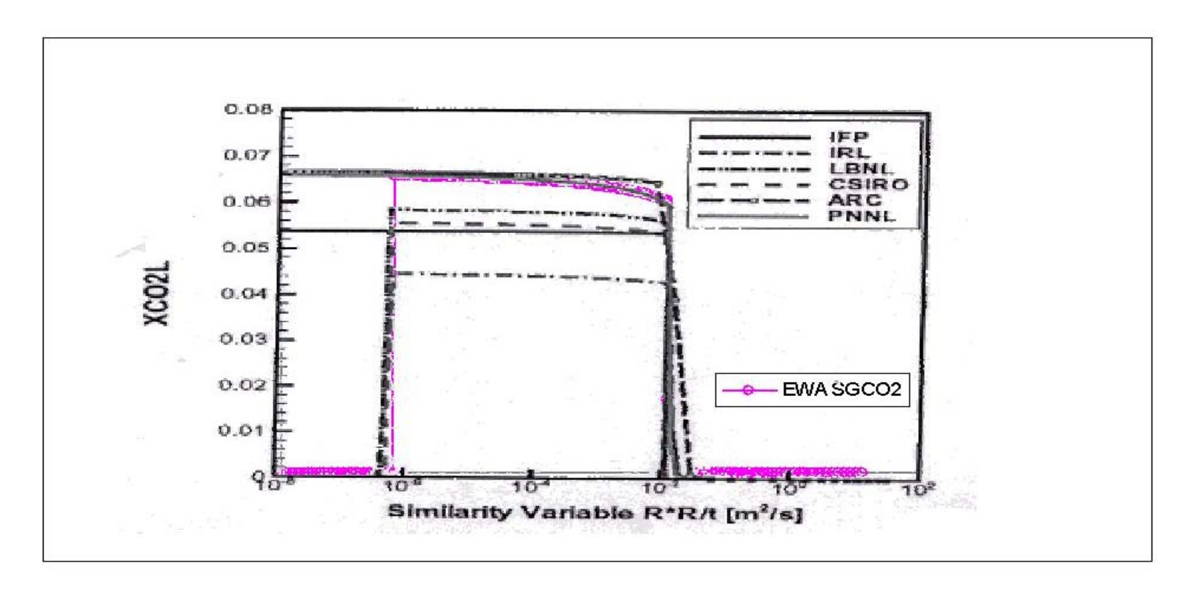


Figure 13 - Fraction massique de CO_2 dissous en fonction de la variable de similarité R²/t. Comparaison des résultats du BRGM (module EWASGCO2) avec ceux du LBNL (module ECO2) et les autres partenaires du projet.

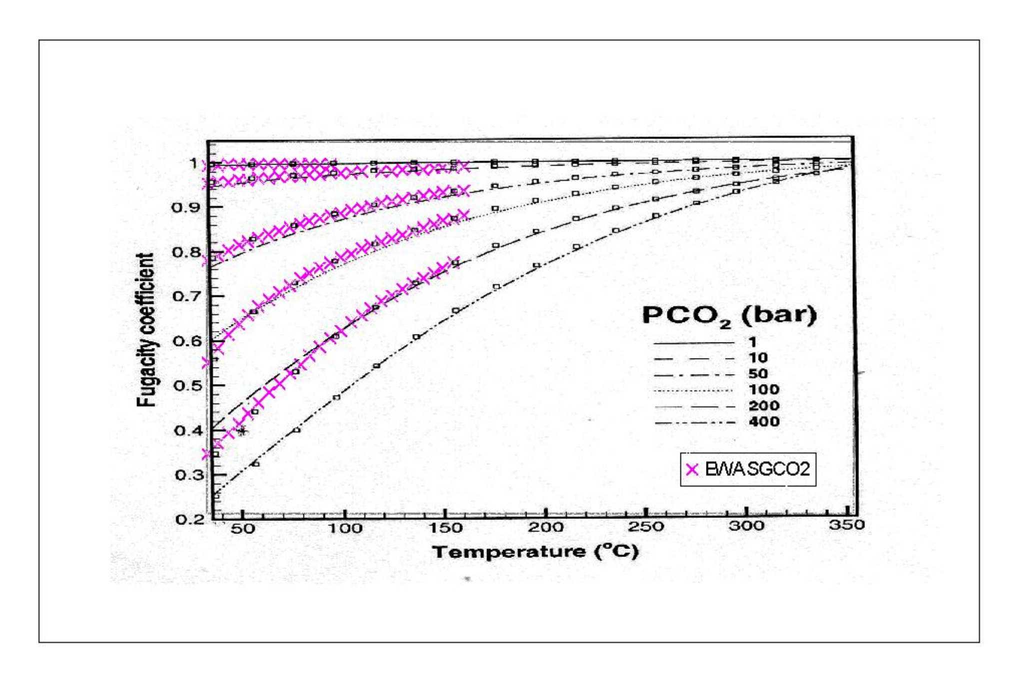


Figure 14 - Comparaison du modèle de fugacité utilisé dans ECO2 (Spycher et Reed, 1988) représenté par les lignes, avec le modèle développé dans EWASGCO2 (Duan et al.*, 1992a ; Duan* et al.*, 1992b ; Duan et Sun, 2003) représenté par des croix, et aussi avec des données expérimentales de référence (Angus* et al.*, 1976) représentées par des carrés vides pour différentes pressions partielles de CO_2 et à différentes températures.*

4.1.2. Résultats avec salinité

Le même exercice a ensuite été réalisé en considérant une salinité de l'eau initiale de 15 %. La salinité atténue le taux de dissolution de dioxyde de carbone supercritique dans la saumure (« salting out effect »). On obtient donc une fraction massique de CO_2 dissous plus faible que dans l'exemple précédent, et ce pour tous les codes ayant traité cet exercice (fig. 15). On observe néanmoins les mêmes écarts sur la fraction massique de CO_2 dissous traduisant de nouveau la différence entre les modèles de fugacité utilisés.

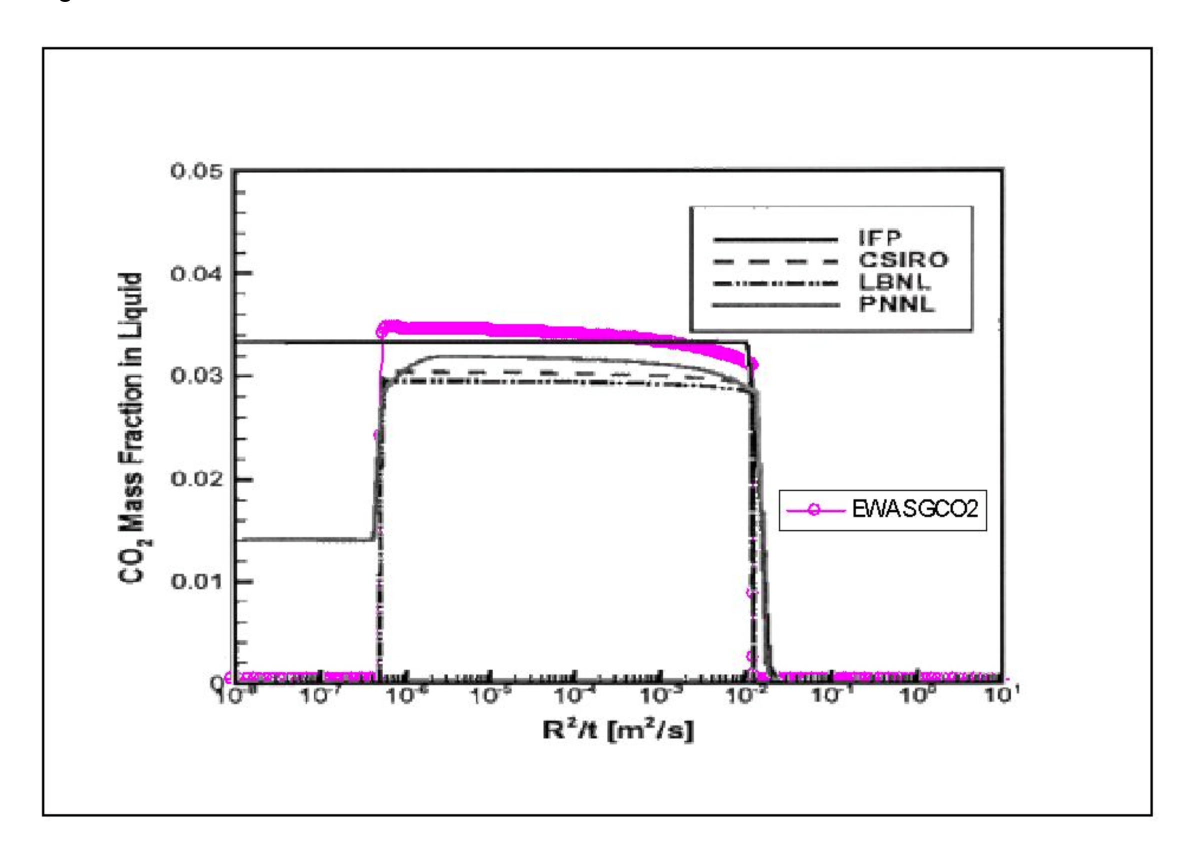


Figure 15 - Fraction massique de CO_2 dissous en fonction de la variable de similarité R²/t pour l'exercice 3 d'intercomparaison avec 15 % de salinité. Comparaison avec la solution analytique et les simulations obtenues par le LBNL ainsi que les autres partenaires du projet.

4.2. EXERCICE 4

L'exercice 4 correspond au cas d'une fuite de CO_2 le long d'une faille verticale. Cet exemple permet de tester l'effet de gravité lors de la simulation. La géométrie est simplifiée à son extrême par un modèle linéaire en 1D. Ce modèle conceptuel a pour objectif de simuler une fuite éventuelle de CO_2 au travers du « cap rock » par une faille verticale connectée à un nouvel aquifère situé 500 m au-dessus de la zone de stockage initiale (fig. 16). Les conditions aux limites imposent un gradient de pression et un flux de fraction massique de CO_2. Il n'y a pas de sel présent dans la phase liquide

et la température est d'abord supposée constante. Dans un deuxième cas, on suppose que la température varie, ce qui permet de tester le nouveau module de calcul d'enthalpie implémenté dans EWASGCO2.

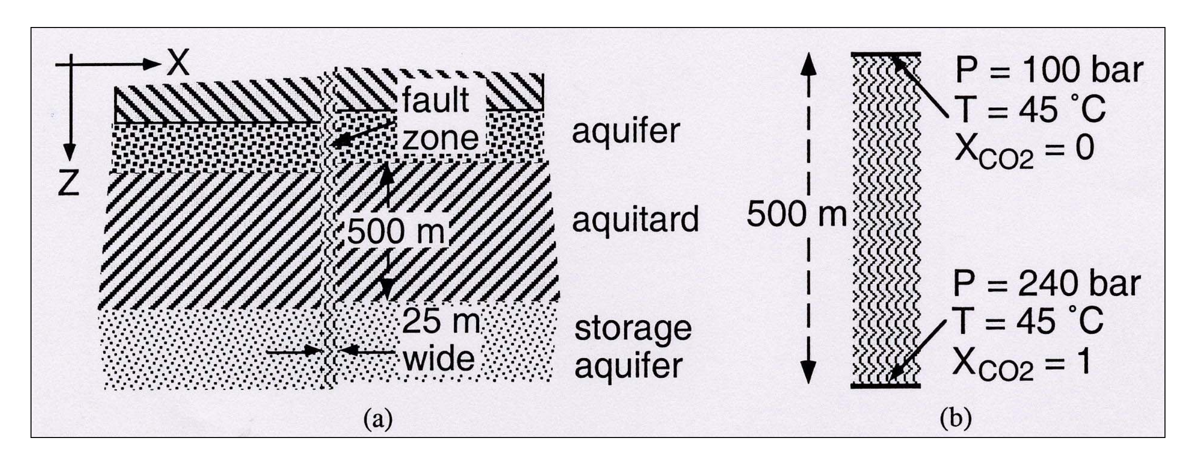


Figure 16 - Représentation schématique du modèle faillé (a), et des conditions aux limites appliquées (b).

4.2.1. Résultats à température constante

Les résultats pour une température constante présentent les mêmes différences et concordances que l'exercice 3. À savoir, la saturation de gaz calculée avec EWASGCO2 est proche de celle calculée avec le modèle LBNL comparée aux autres (fig. 17), alors que la fraction massique diffère selon les modèles employés (fig. 18).

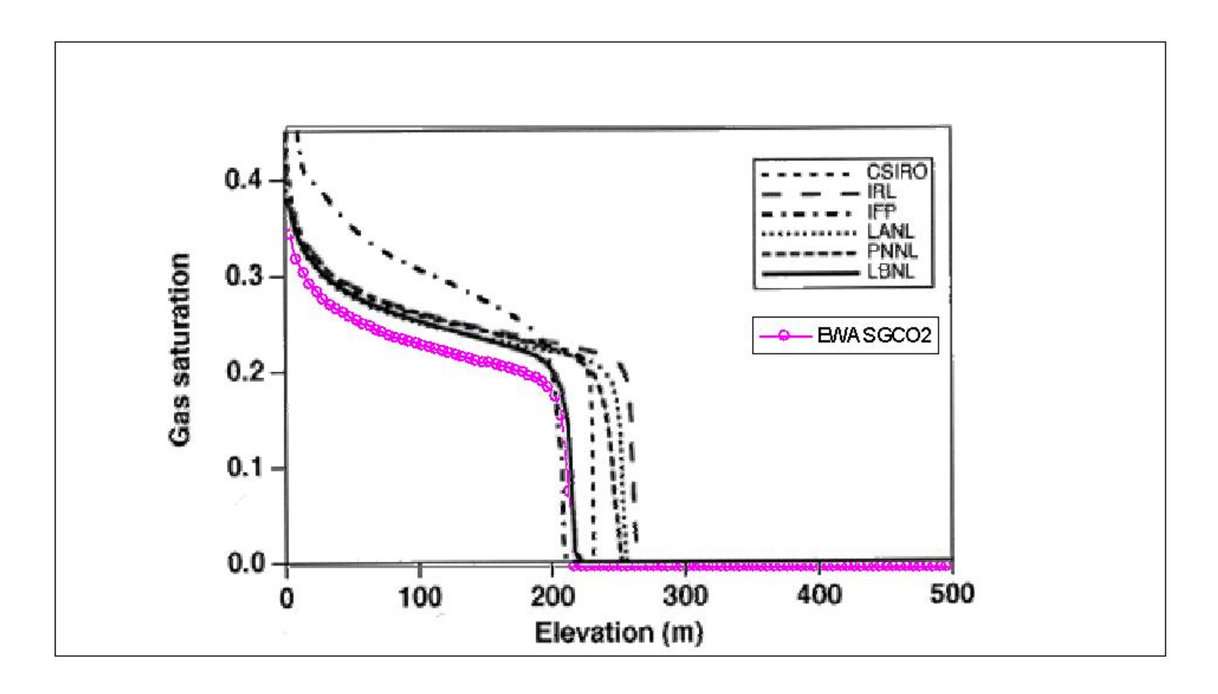


Figure 17 - Saturation de gaz simulée pour l'exercice 4 à température constante du projet d'intercomparaison. Comparaison avec les autres partenaires.

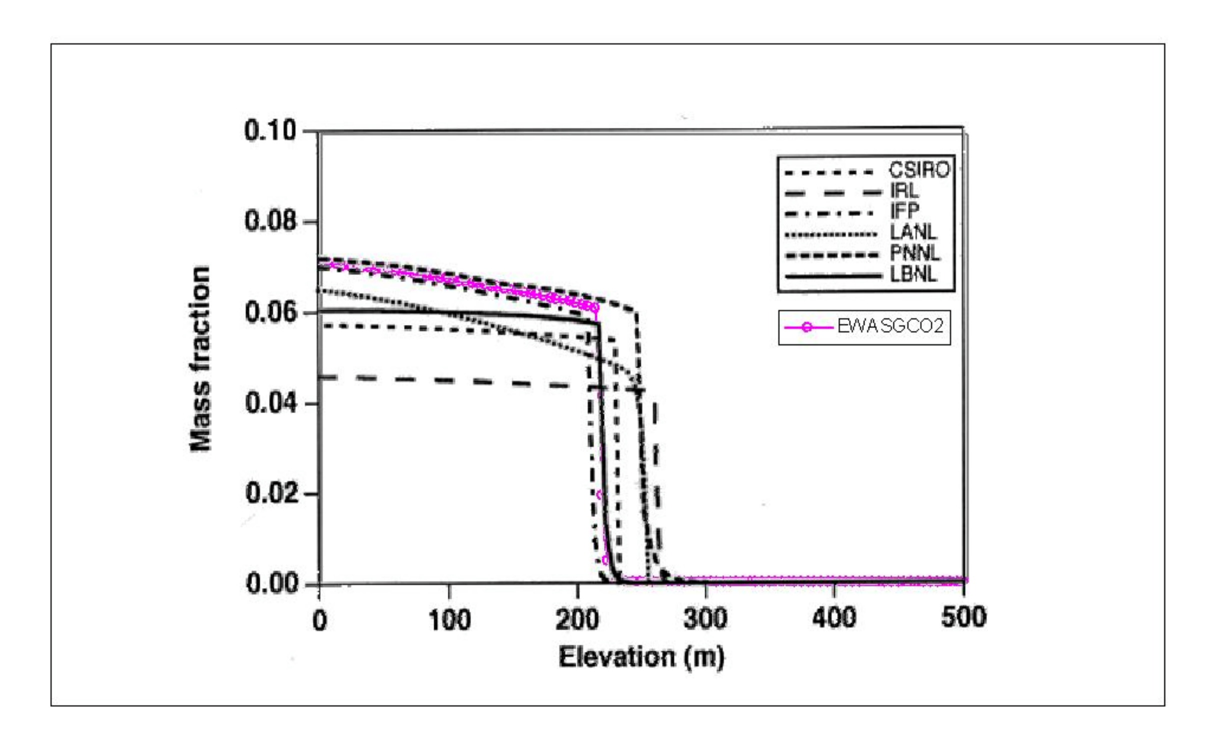


Figure 18 - Fraction massique du CO_2 dissous simulée pour l'exercice 4 à température constante du projet d'intercomparaison. Comparaison avec les résultats obtenus par les autres partenaires.

4.2.2. Résultats avec couplage thermique

Le même exercice a ensuite été réalisé en considérant cette fois-ci un couplage thermique avec la migration verticale du CO_2. Il s'agit en fait d'estimer l'augmentation de température induite par la dissolution du dioxyde de carbone dans la phase liquide. Cette dissolution exothermique est contrôlée par l'enthalpie de formation du CO_2.

La température initiale est de 45 °C. Sur la figure 19, sont représentés les résultats du profil de température dans la faille calculé après 10^7 s ainsi qu'après obtention du régime permanent. Après 10^7 s, le profil de température est sous forme de créneau avec une valeur minimum de 45 °C et une valeur maximum à 48 °C. L'augmentation de la température se situe entre la base de la faille et une élévation d'environ 200 m représentant la zone de remontée de CO_2 supercritique dans la faille.

Le profil de température obtenu avec le module EWASGCO2 est très proche de celui calculé par le module ECO2 du LBNL (fig. 19). Ceci n'est pas surprenant puisque le modèle EWASGCO2 calcule l'enthalpie à partir d'une grille interpolée du modèle analytique d'enthalpie utilisé dans ECO2. Les résultats des autres partenaires n'étaient pas disponibles.

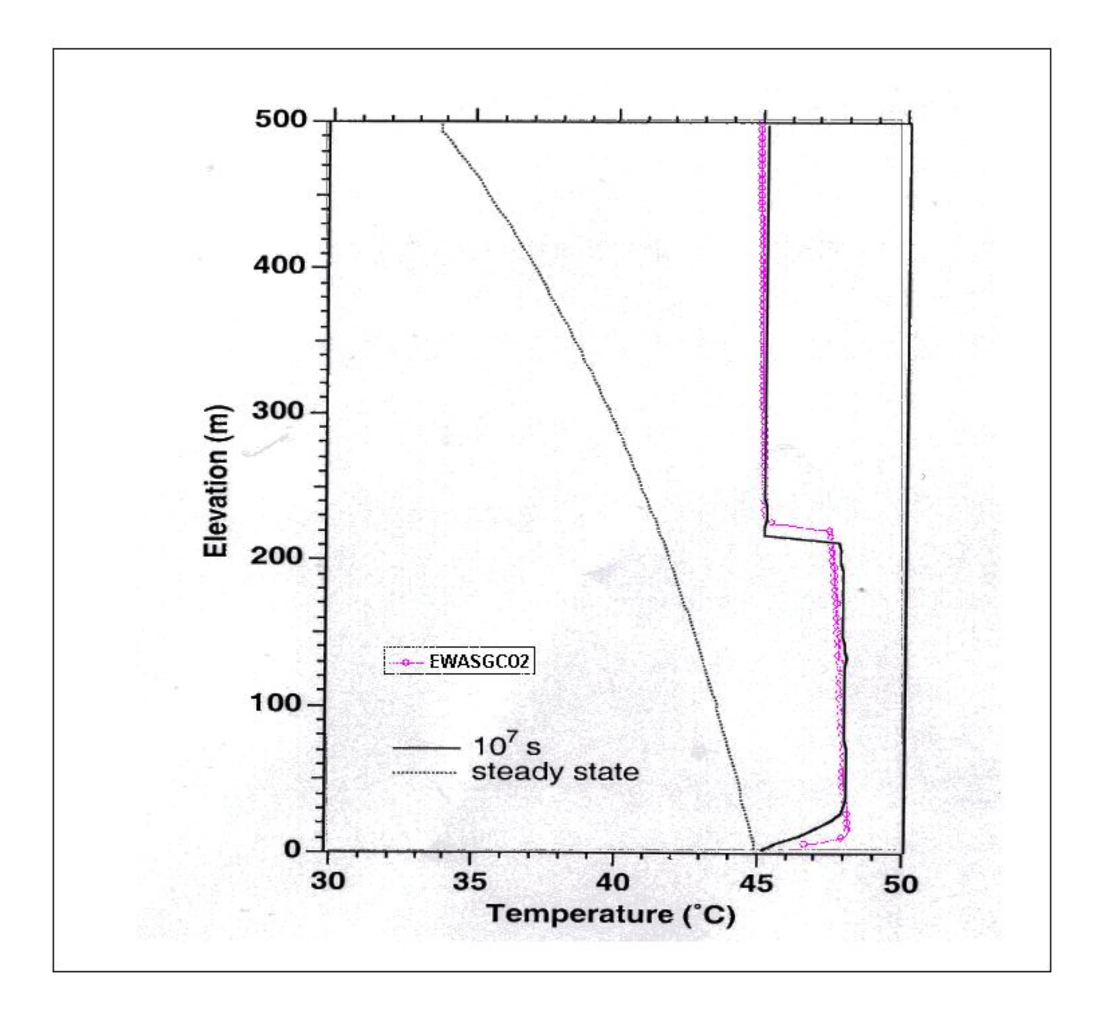


Figure 19 - Profil de température simulé pour l'exercice 4 à température variable du projet d'intercomparaison. Comparaison avec les résultats du LBNL.

4.3. CONCLUSIONS SUR LES TESTS

Les résultats des simulations réalisées sur deux exercices d'inter-comparaison proposés dans le projet de recherche américain GeoSeq sont donc concluants. Les écarts notés entre les résultats des différents partenaires sont liés aux différences des modèles de propriétés thermodynamiques ainsi qu'aux schémas numériques employés. Le module EWASGCO2 ayant été implémenté dans le code TOUGH2, on s'attache plus particulièrement à comparer les résultats ainsi obtenus avec ceux obtenus par le LBNL avec leur propre version de TOUGH2 utilisant le module ECO2. L'écart le plus notable entre ces deux versions concerne la quantité de CO_2 dissous dans l'eau qui est directement contrôlée par le modèle de fugacité considéré. Les comparaisons effectuées avec des données expérimentales (cf. fig. 14) nous permettent de conclure à une plus grande précision du modèle de fugacité du BRGM implémenté dans le module EWASGCO2.

5. Conclusion et travaux futurs

Un nouveau module (EWASGCO2) a été développé au BRGM et intégré dans le logiciel TOUGH2 afin de traiter le cas du stockage de CO_2 à l'état supercritique. Ce module a été testé pour comparer des résultats de simulations obtenus par le LBNL sur deux cas tests proposés dans le programme d'inter-comparaison de codes intégré dans le projet de recherche américain « GeoSeq ». Les résultats de ces comparaisons sont globalement très satisfaisants. Les résultats des codes des partenaires impliqués dans le projet présentent tous des écarts liés aux différences des modèles de propriétés thermodynamiques du CO_2 supercritique. L'écart le plus notable concerne le CO_2 dissous dans la phase liquide, directement lié au modèle de fugacité employé. En se référant aux données expérimentales, il apparaît que le modèle de fugacité du nouveau module développé au BRGM présente des résultats plus satisfaisants que celui utilisé par le LBNL.

L'intégration du nouveau module EWASGCO2 dans le code TOUGH2 permet donc aujourd'hui de traiter avec précision le suivi de l'évolution de la bulle de CO_2 au cours de l'injection. Avec ce nouveau module, les phénomènes de migration verticale et de couplage thermique associé à la dissolution du CO_2 peuvent être traités en 3D. Une quantification de la part de CO_2 piégé sous forme supercritique et sous forme dissoute peut être réaliée à court terme et à long terme en négligeant les réactions chimiques liées aux minéraux présents dans la matrice rocheuse.

Trois points restent cependant à intégrer pour les travaux futurs :

- Un calcul du changement de densité de la phase aqueuse lors de la dissolution du dioxyde de carbone. En effet, la dissolution du CO_2 provoque une augmentation de la densité de la phase aqueuse de quelques pour cents induisant dans les écoulements des phénomènes de convection entraînant l'eau enrichie en CO_2 vers le bas du réservoir (Weir *et al.*, 1995).
- Considérer la phase huile présente dans les réservoirs. Un module de TOUGH2 a été développé pour simuler la méthode de récupération assistée d'huile par injection de CO_2 (Oldenburg, 2003). Cette approche ne permet cependant pas de considérer des milieux salins.
- Considérer le changement de phase de l'état supercritique vers l'état subcritique. En cas de fuite éventuelle, le CO_2 à l'état supercritique remonterait vers la surface. Cette migration verticale induirait une modification de la pression et de la température selon le gradient de pression hydrostatique et le gradient géothermique. La remontée à la surface provoque une baisse de la pression et de la température induisant un changement de phase du CO_2 vers un état subcritique. Les algorithmes de calculs de TOUGH2 ne sont actuellement pas suffisamment robustes pour traiter ce changement de phase. Lors du changement de phase, les propriétés du CO_2 changent brutalement de valeurs et induisent des non-convergences conduisant à l'interruption de la simulation. De récentes modifications du code viennent d'être publiées par l'auteur durant le dernier TOUGH-

SYMPOSIUM (Pruess, 2003). A partir de ces travaux, l'implémentation de ce nouvel algorithme paraît donc envisageable afin notamment d'aborder des scénarios de fuites éventuelles pour des sites plus à risque.

Bibliographie

Altunin V. (1975) - Thermophysical properties of carbon dioxide (in Russian). Moscow, Publishing House of Standard.

Angus A., Armstrong B., Reuck K. (1976) - International thermodynamics tables of the fluid state. Carbon dioxide. International Union of Pure and Applied Chemistry. Oxford, Pergamon Press.

Battistelli A., Calore C., Pruess K. (1997) - "The simulator TOUGH2/EWASG for modeling geothermal reservoirs with brines and non condensible gaz". *Geothermics* 26 (4), p. 437-464.

Bischoff J.L. et K., Pitzer S. (1989) - "Liquid-vapor relations for the system NaCl-H_2O: summary of the surface P-T-X from 300° to 500 C". *American Journal of Science* 289, p. 217-248.

Chou I.M. (1987) - "Phase relations in the system NaCl-KCl-H_2O. III: solubilities of halite in vapor-satuated liquids above 445 °C and redetermination of phase equilibrium properies in the system NaCl-H_2O". *Geochim. Cosmochim. Acta* 51, p. 1965-1975.

Corey A.T. (1954) - "The interrelation between gas and oil relative permeabilities". *Producers Monthly*, p. 38-41.

Doughty C., Pruess K. (2003) - Modeling supercritical CO_2 injection in heterogeneous porous media. TOUGH Symposium, Berkeley, California.

Duan Z., Moller N., Weare J.H. (1992a) - "An equation of state for the CH_4-CO_2-H_2O system: I. Pure systems from 0 to 1 000 °C and 0 to 8 000 bars". *Geochim. Cosmochim. Acta* 56, p. 2605-2617.

Duan Z., Moller N., Weare J.H. (1992b) - "An equation of state for the CH_4-CO_2-H_20 system: II. Mixtures from 50 to 1 000 °C and 0 to 1 000 bars". *Geochim. Cosmochim. Acta* 56, p. 2619-2631.

Duan Z., Sun R. (2003) - "An improved model calculating CO_2 solubility in pure water and aqueous NaCl solutions from 273 to 533 K and from 0 to 2 000 bars". *Chemical Geology* 193, p. 257-271.

Edwards A.L., Ed. (1972) - *TRUMP: A computer program for transient and steady state temperature distributions in multidimensional systems*. Springfield, VA, National Technical Information Service, National Bureau of Standard.

Narasimhan T.N., Witherspoon P.A. (1976) - "An integrated finite difference method for analysing fluid in porous media". *Water Resour. Res.* 12 (1), p. 57-64.

Oldenburg C.M. (2003) - Carbon Sequestration in Natural Gas Resrvoirs: Enhanced Gas Recovery and Natural Gas Storage. TOUGH Symposium, Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, California, May 12-14, 2003.

Pruess K. (1991) - TOUGH2-a general purpose numerical simulator for multi-phase fluid and heat flow. Lawrence Berkeley Laboratory Report LBL-29400.

Pruess K., Oldenburg C., Moridis G. (1999) - TOUGH2 User's Guide Version 2.0. Lawrence Berkeley National Laboratory LBNL-43134.

Pruess K., Garcia J., Kovscek T. *et al.* (2002) - Intercomparaison of numerical simulation codes for geologic disposal of CO_2. Lawrence Berkeley National Laboratory Rep. LBNL-51813.

Pruess K., Garcia J. (2002a) - "Multiphase flow dynamics during CO_2 disposal into saline aquifers". *Environmental Geology* 42, p. 282-295.

Pruess K., Garcia J. (2002b) - Solutions of test problems for disposal of CO_2 in saline aquifers. Earth Sciences Division, Lawrence Berkeley National Laboratory LBNL-51812.

Pruess K. (2003) - Numerical simulation of leakage from geologic disposal reservoir for CO_2, with transitions between super- and sub-critical conditions. TOUGH Symposium, Berkeley, California.

Spycher N.F., Reed M.H. (1988) - "Fugacity coefficients of H_2, CO_2, CH_4, H_20, and of H_20-CO_2-CH_4 mixtures: a virial equation treatment for moderate pressures and temperatures applicable to calculations of hydrothermal boiling". *Geochim. Cosmochim. Acta* 52, p. 739-749.

Van Genuchten M.T. (1980) - "A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils". *Soil Sci. Am. J.* 44, p. 892-898.

Vargaftik N.B. (1975) - Tables on the thermophysical properties of liquids and gases. New York, NY, John Wiley & Sons.

Vesovic V., Wakeham W.A., Olchowy G.A. *et al.* (1990) - "The transport properties of carbon dioxide". *J. Phys. Chem. Ref. Data* 19 (3), p. 763-808.

Weir G.J., White S. P., Kissling W.M. (1995) - Reservoir storage and containment of greenhouse gases. K. Pruess. Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, California, US: TOUGH Workshop. Rep. LBL-37200, p. 233-238.

Annexe 1

Nomenclature

Indices :

$_G$	phase gazeuse
$_L$	phase liquide
$_S$	phase solide

Exposants :

$^{(1)}$	eau
$^{(2)}$	sel
$^{(3)}$	dioxyde de carbone

Variables :

H_G	enthalpie de la phase gaz (kJ/kg)
H_L	enthalpie de la phase liquide (kJ/kg)
P	pression totale (bar)
P_{boil}	pression d'ébullition du mélange (bar)
P_{bsat}	pression saturante de la saumure (bar)
S_L	saturation de la phase liquide
S_G	saturation de la phase gaz
S_S	saturation de la phase solide
T	température (°C)
$X_L^{(1)}$	fraction massique de l'eau dans la phase liquide
$X_L^{(2)}$	fraction massique du sel dans la phase liquide (sel dissous)
$X_L^{(3)}$	fraction massique de CO_2 dans la phase liquide (CO_2 dissous)
$X_{eq}^{(2)}$	fraction massique équivalente de sel
X_{sol}	solubilité de la halite
Y	fraction molaire

Symboles :

ρ	masse volumique (kg/m^3)
μ	viscosité dynamique (Pa.s)



Centre scientifique et technique
Service Eau
3, avenue Claude-Guillemin
BP 6009 – 45060 Orléans Cedex 2 – France – Tél. : 02 38 64 34 34